

SPETTROSCOPIA

UV



IR

RAMAN E FT-IR

Amato Asia Cicioni Samuele Cogoni Davide

Patanè Matilde Castiglioni Martina 5^D

Che cos'è la spettroscopia?

La spettroscopia è un ramo della chimica che studia gli spettri degli atomi e delle molecole, cioè la distribuzione in funzione della frequenza, della lunghezza d'onda o dal numero d'onda, dell'energia elettromagnetica emessa o assorbita da essi.

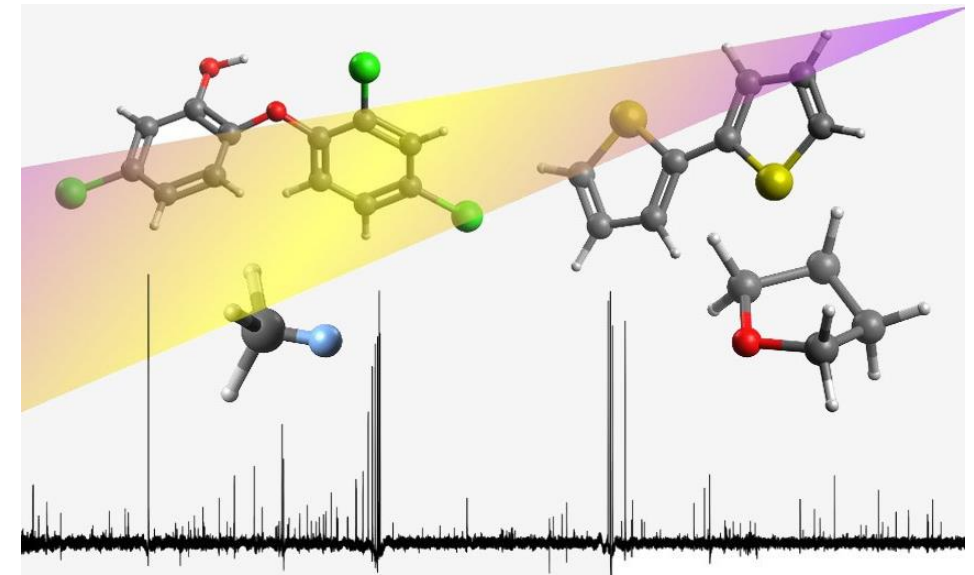
I dati ottenuti dalla spettroscopia sono chiamati spettro: è un grafico dell'intensità dell'energia rilevata rispetto alla lunghezza d'onda (o massa o quantità di moto o frequenza, ecc.)

Quali informazioni vengono ottenute

Uno spettro può essere utilizzato per ottenere informazioni sui livelli di energia atomica e molecolare, geometrie molecolari, legami chimici, interazioni di molecole e processi correlati. Spesso, gli **spettri vengono utilizzati per identificare i componenti di un campione (analisi qualitativa)**. Gli spettri possono essere utilizzati anche per misurare la quantità di materiale in un campione (analisi quantitativa).

Quali strumenti sono necessari

Diversi strumenti vengono utilizzati per eseguire analisi spettroscopiche e richiede: una sorgente di energia (di solito un laser, ma questa potrebbe essere una sorgente di ioni o di radiazione) e un dispositivo per misurare la variazione della sorgente di energia dopo che ha interagito con il campione (rivelatore).



Spettroscopia di diffusione Raman

Prevista teoricamente da Smekal nel 1923 e osservata per primo dall'indiano C.W.Raman. Lo studio della diffusione Raman ha avuto in questi ultimi anni una rapida evoluzione, grazie all'introduzione delle sorgenti laser, i fenomeni interessati riguardano i movimenti di rotazione e di vibrazione delle molecole, consentendo così di approfondire gli studi sugli aspetti strutturali, in special modo dei composti di coordinazione e delle sostanze organiche. Le applicazioni più recenti spaziano ormai dalla biochimica, alla scienza dei polimeri, fino allo studio delle superfici.

(C.W. Raman per il suo lavoro ricevette nel 1930 il premio Nobel per la fisica.)



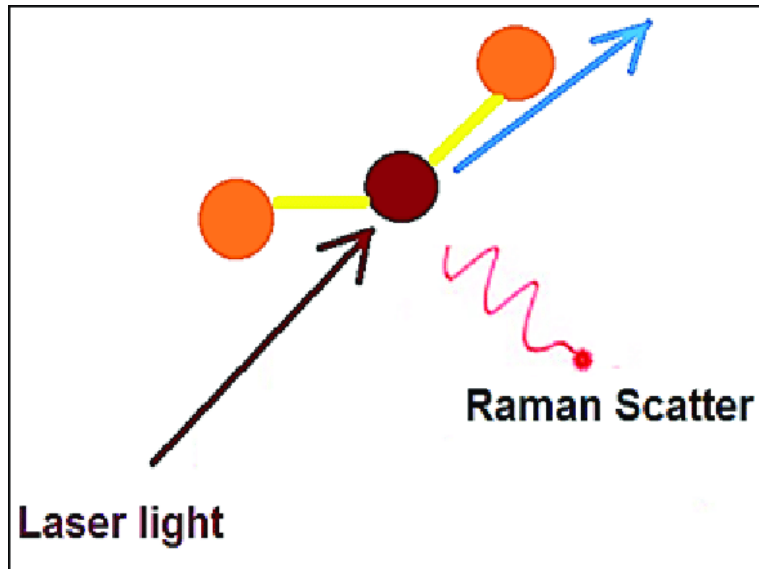
Che cos'è? Come funziona?

La spettroscopia Raman è una tecnica , non distruttiva, di spettroscopia molecolare che, come la spettroscopia FT-IR, sfrutta l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla struttura o sulle caratteristiche di un materiale. Le informazioni fornite dalla spettroscopia Raman si ottengono mediante un processo di diffusione (detto scattering) della luce, al contrario della spettroscopia a infrarossi che è basata sull'assorbimento della luce.

La spettroscopia Raman fornisce informazioni sulle vibrazioni intra e intermolecolari e può consentire di comprendere meglio una reazione, può fornire ulteriori informazioni dettagliate sui modi relativi a frequenze inferiori, generare vibrazioni che consentono di comprendere meglio la struttura della catena molecolare e del reticolo cristallino. La spettroscopia Raman, in linea generale, viene utilizzata per monitorare i processi di cristallizzazione e individuarne i meccanismi di reazione e la loro cinetica. Questi dati, insieme agli strumenti di analisi, consentono di comprendere e ottimizzare le reazioni sulla base delle informazioni ricavate.

Si basa sull'interazione della luce con i legami chimici all'interno di un materiale.

Quando la luce interagisce con le molecole di un gas, di un liquido o di un solido, la maggior parte dei fotoni viene dispersa o diffusa mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti. Questo fenomeno è denominato **diffusione elastica o diffusione di Rayleigh**. Mentre, quando una quantità molto piccola di questi fotoni (circa 1 su 10 milioni) dopo la diffusione ha una frequenza diversa da quella del fotone incidente il processo è denominato **diffusione anelastica oppure effetto Raman**.



La spettroscopia Raman si basa sul fenomeno Scattering Raman: una radiazione elettromagnetica monocromatica che colpisce una molecola ne provoca una perturbazione nella nuvola elettronica, oltre ad una modifica nella sua frequenza, la quale si allinea con quella del campo elettromagnetico incidente. Questa alterazione nella nuvola elettronica porta ad una separazione periodica delle cariche e quindi alla formazione di un momento di dipolo oscillante nella molecola

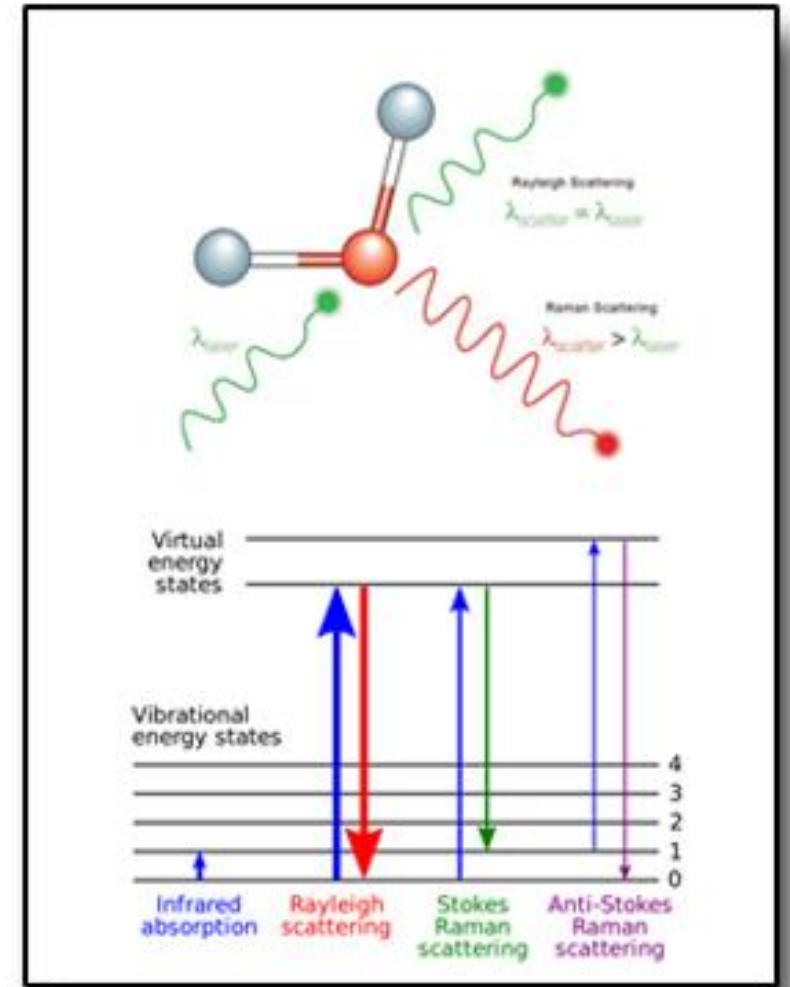
Di conseguenza, la radiazione in uscita dalla molecola sarà riemessa in gran parte in maniera elastica, ovvero alla stessa frequenza iniziale, mentre una piccola parte sarà riemessa in maniera anelastica, con direzione, frequenza e colore diversi rispetto alla radiazione incidente.

Modello quantistico

Il processo della diffusione Raman, descritto secondo la meccanica quantistica, consiste in un'interazione dei fotoni con una molecola che può provocare l'eccitazione della molecola stessa a un livello energetico virtuale superiore. Quando la molecola si trova in questo livello energetico superiore possono accadere diverse cose.

Una possibilità è che la molecola ricada a un livello energetico vibrazionale diverso da quello iniziale, producendo un fotone con una diversa energia. La differenza tra l'energia del fotone incidente e l'energia del fotone diffuso è denominata **Raman shift (o spostamento Raman)**. Quando l'energia del fotone diffuso è minore di quella del fotone incidente, il fenomeno prende il nome di **diffusione Stokes**.

Alcune molecole possono trovarsi in uno stato vibrazionale eccitato e, dopo essere salite a un livello energetico virtuale superiore, possono ricadere in un livello energetico finale inferiore a quello corrispondente allo stato eccitato iniziale. Questo tipo di diffusione è denominato **anti-Stokes**.



Con la radiazione Infrarossa, gli elettroni delle molecole colpite effettuano un salto da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno eccitato, direttamente proporzionale all'energia trasportata dalla radiazione, definita dalla **Legge di Planck**

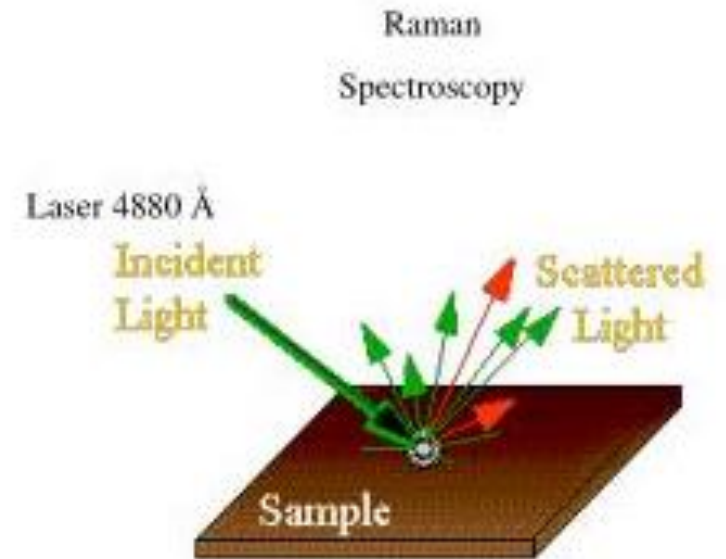
$$E = h\nu$$

E: energia

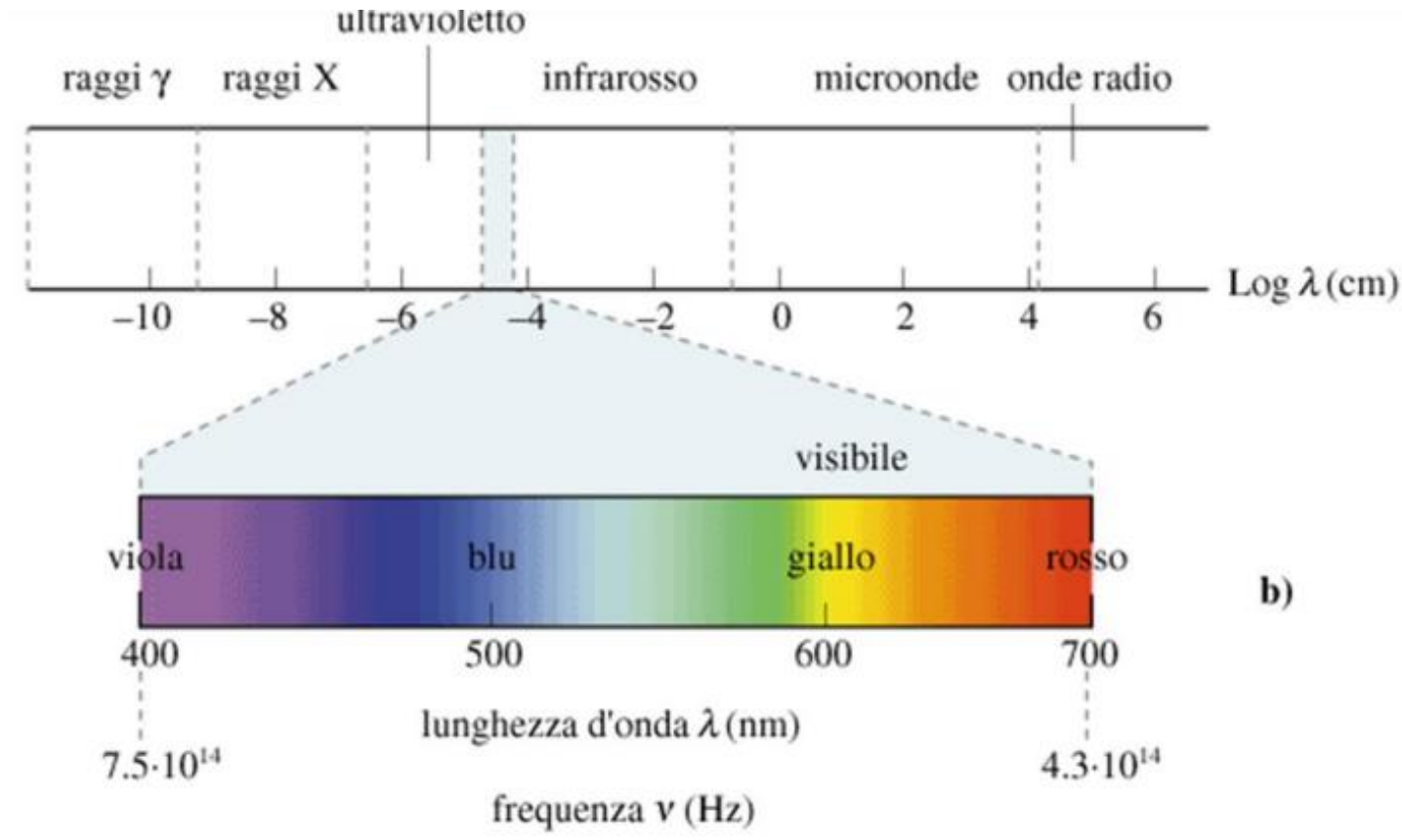
h: costante di Planck

v: frequenza

Nella spettroscopia Raman, invece, si invia sulla molecola una radiazione con frequenza maggiore rispetto a quella di oscillazione della molecola, portando gli elettroni di quest'ultima ad un livello energetico virtuale, dal quale poi ricadranno emettendo un fotone di energia uguale a quella incidente (diffusione Rayleigh), inferiore (transizioni Stokes, più probabili) oppure maggiore a quella incidente (transizioni anti-Stokes). Questi due segnali andranno a costituire lo spettro Raman del campione.

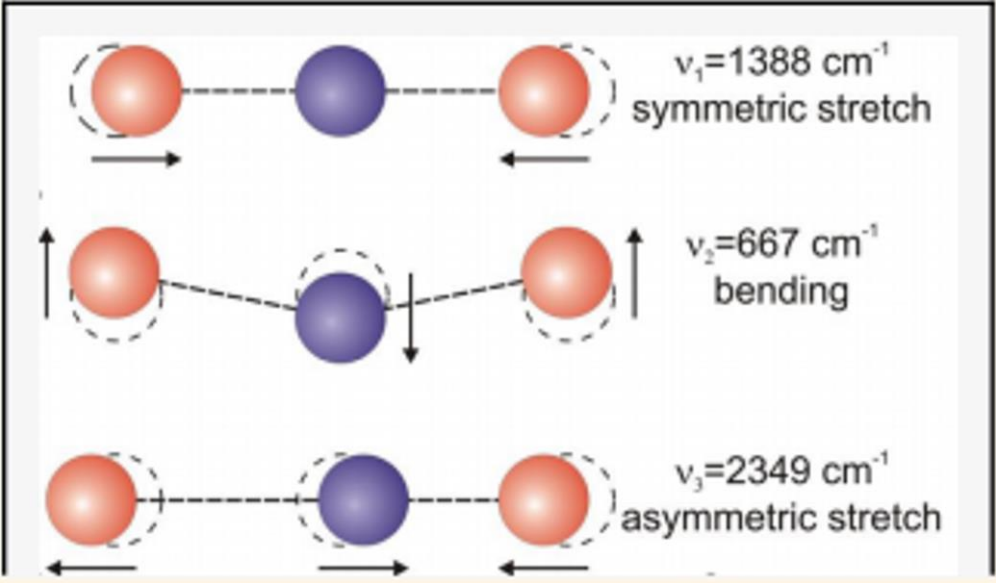


La spettrofotometria IR



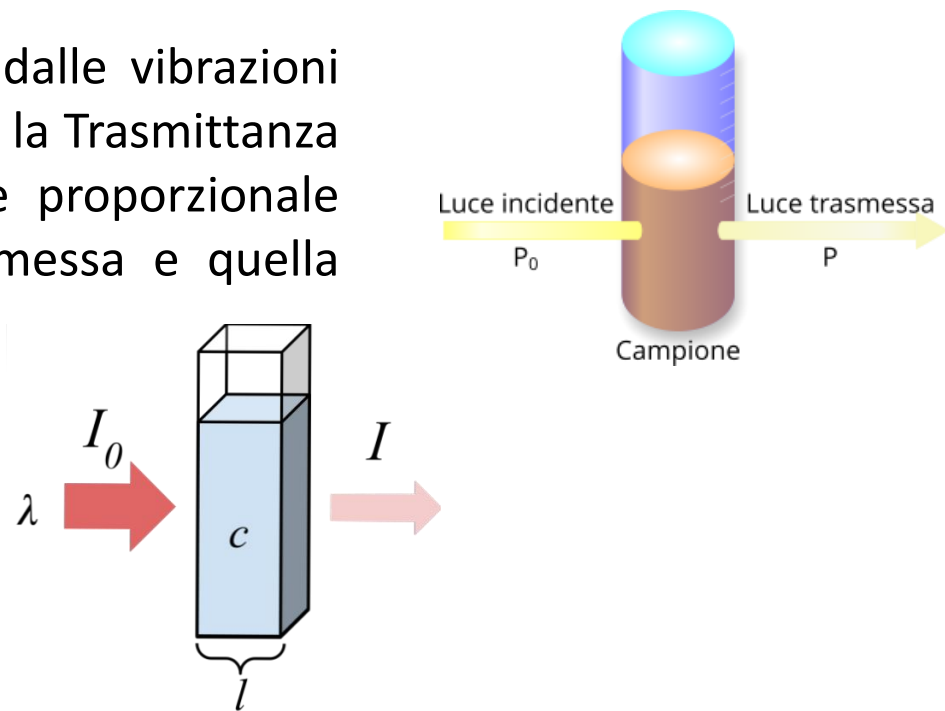
La spettrofotometria infrarossa (IR) ha come scopo quello di valutare l'assorbimento, da parte della materia, di radiazioni a lunghezza d'onda compresa tra **0,78 μm e 100 μm** : una molecola colpita da una di queste radiazioni ne assorbe l'energia, responsabile dell'eccitazione degli elettroni della stessa. In questa regione spettrale, la radiazione utilizzata può essere caratterizzata, oltre che dalla lunghezza d'onda, anche in termini di frequenza la quale viene qui normalmente espressa come numeri d'onda ν e misurata in cm^{-1} .

Nelle molecole composte da pochi atomi i moti vibrazionali, si suddividono in due movimenti principali: **stretching** (simmetrico o asimmetrico) nel caso in cui si modifichi la lunghezza del legame, oppure **bending**, quando è l'angolo di legame a variare. Parlando di molecole complesse, la vibrazione totale è data dalle vibrazioni di ogni singola frazione più semplice.

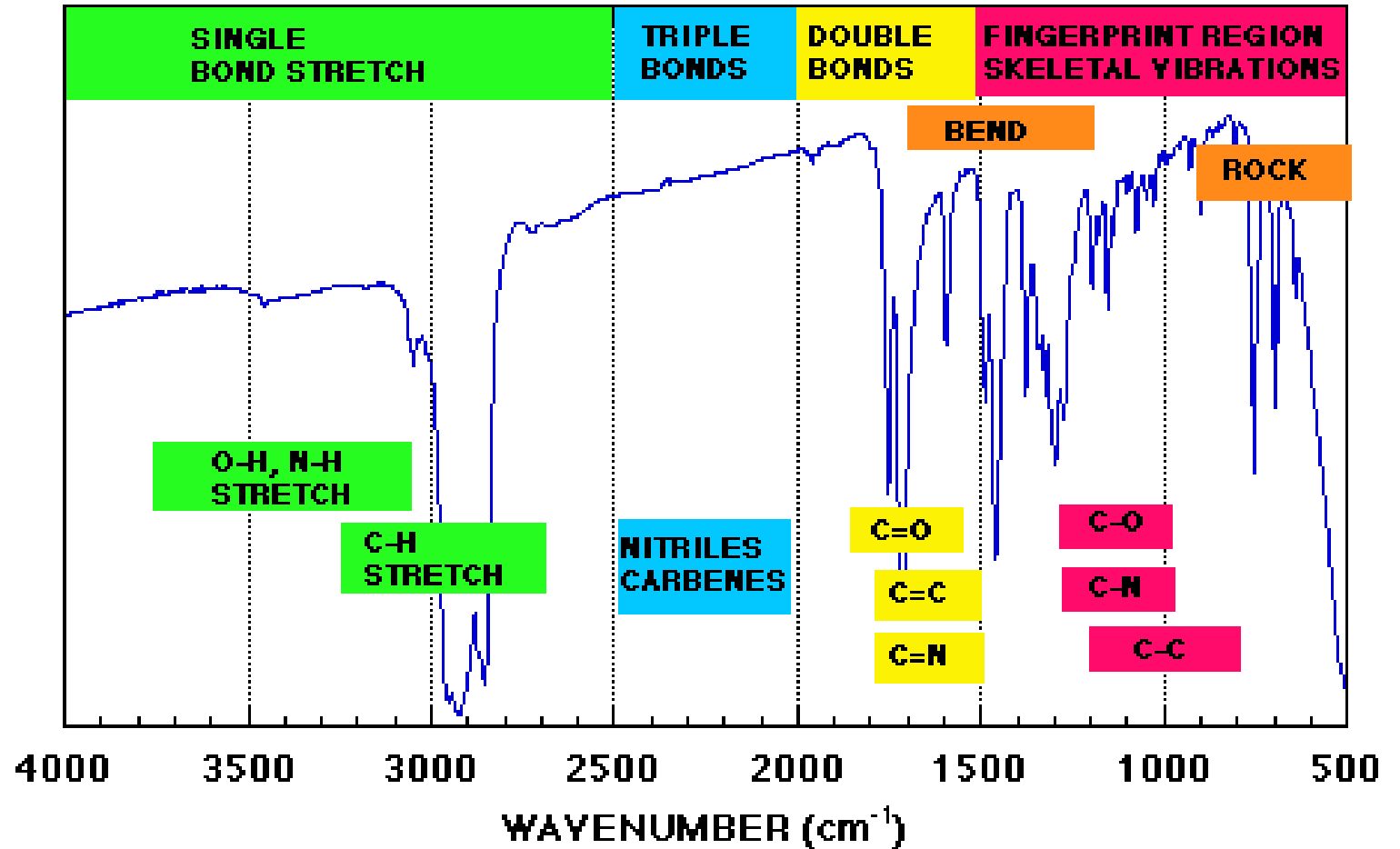


Lo strumento registra uno spettro di assorbimento dipendente dalle vibrazioni molecolari eccitate nel materiale dalla radiazione IR incidente, con la Trasmittanza in funzione del numero d'onda: la **Trasmittanza**, inversamente proporzionale all'Assorbanza, indica il rapporto tra l'intensità della luce trasmessa e quella incidente sul campione, ed è regolata dalla **legge**:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

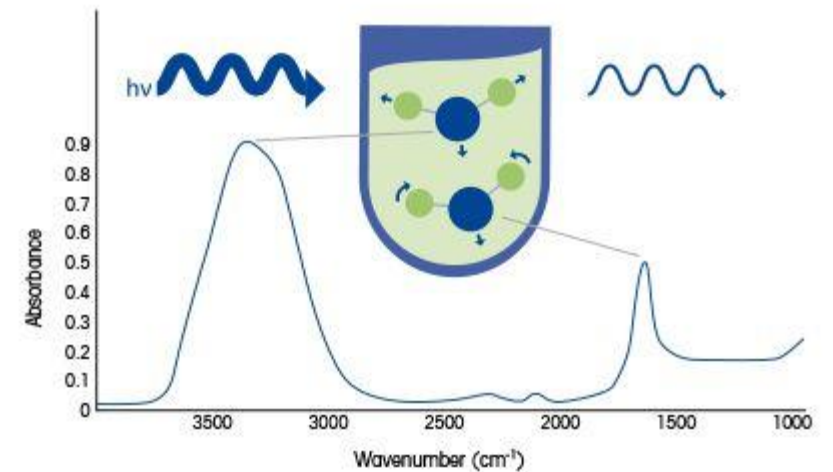


Una volta attraversato il campione, le radiazioni devono essere analizzate dallo strumento. In base alla lunghezza d'onda assorbita si può determinare quale gruppo funzionale sia presente nel campione: solo le radiazioni che possiedono una frequenza compatibile con la frequenza di vibrazione delle molecole possono essere assorbite da quest'ultime. Nel grafico risultante dall'analisi si nota quindi una zona dei gruppi funzionali, che va da circa 4000 a 1500 cm^{-1} , la quale permette di individuare quali gruppi funzionali sono presenti all'interno della molecola, mentre la zona restante, a destra, è definita zona fingerprint, in quanto caratteristica di ogni sostanza.



Spettrofotometro FT-IR

Lo strumento utilizzato in questa esperienza è uno spettrofotometro FT-IR, nel quale vengono analizzate contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR e convertite in un interferogramma da un interferometro, dove si registra l'assorbimento in funzione del tempo: grazie alla Trasformata di Fourier, l'interferogramma diventa uno spettro, che rappresenta la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda della radiazione. Questo strumento sfrutta la tecnica di Riflettanza Totale Attenuata (ATR), ovvero una tecnica che consente di effettuare analisi di campioni solidi e liquidi così come si presentano, senza pre-trattamenti specifici, riducendo notevolmente i tempi e gli errori dovuti alla scarsa riproducibilità dei metodi di preparazione.



Cosa ci permette di fare lo spettrofotometro FT-IR?

- Individuare quali gruppi funzionali sono presenti nelle molecole e come sono legati ad esse
- Valutare il tipo di prodotti formati durante o al termine di una reazione
- Valutare la resa di reazione
- Riconoscere i materiali presenti nel campione, grazie alla comparazione con dei database

Cosa ci permette di fare lo spettrometro Raman?

- Ottenere informazioni riguardanti la struttura e la composizione del campione in esame
- Effettuare l'analisi di campioni tal quali • Effettuare l'analisi di minime quantità di campione
- Effettuare analisi in situ, anche su campioni particolari, come gli affreschi
- Poter ripetere l'analisi sul campione, essendo una tecnica non distruttiva
- Utilizzare sorgenti laser con lunghezze d'onda dall'UV al Vicino Infrarosso

Obiettivo dell'esperienza

Effettuare l'analisi agli spettrofotometri IR e Raman di alcuni campioni polimerici, registrarne gli spettri di assorbimento e confrontarli con i database per indentificare i materiali di cui sono costituiti i campioni .

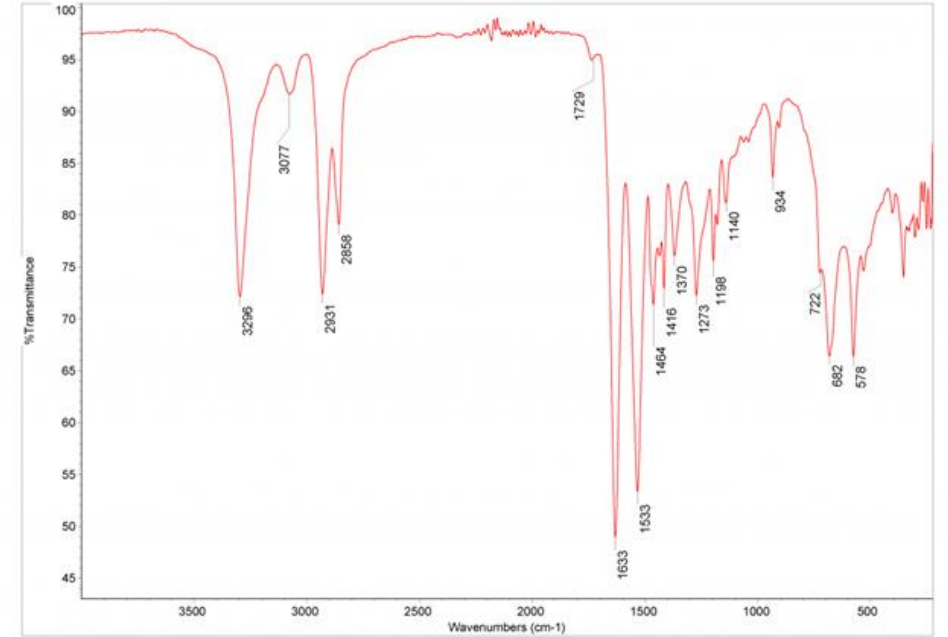
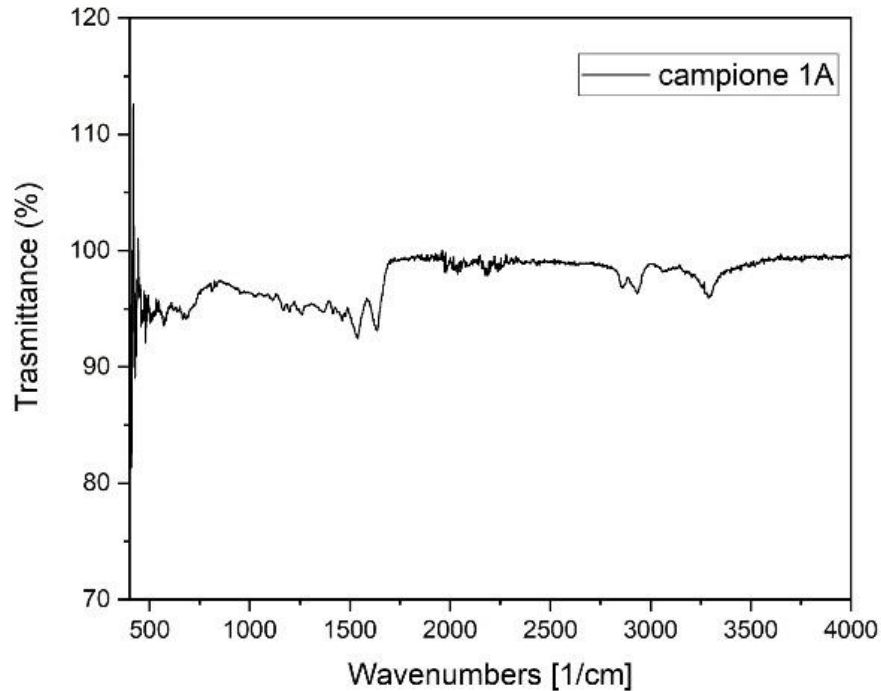
Analisi allo spettrofotometro FT-IR

Prima di tutto è necessario determinare il rumore di fondo, ovvero il segnale che viene sempre registrato dal rilevatore, per poterlo poi sottrarre dagli spettri dei campioni, che in questo caso è condizionato dall'atmosfera del laboratorio.

1. Con una forbice, tagliare i campioni in pezzi di dimensioni adeguate.
2. Uno alla volta, posizionare i campioni nell'apposita concavità situata in cima allo strumento ed assicurarli con il puntale.
3. Effettuare la lettura.
4. Salvare i dati ricavati e confrontare gli spettri ottenuti con quelli dei database



Campione 1 : Nylon 6



Confrontando lo spettro del campione 1 con quelli nel database, è possibile affermare che il materiale in esame sia Nylon per via della corrispondenza nei due spettri del picco di assorbimento intorno a 1700 cm⁻¹ e della serie di picchi tra 2800 e 3200 cm⁻¹. (C=O / N-H)

Campione 2 : PP Polipropilene

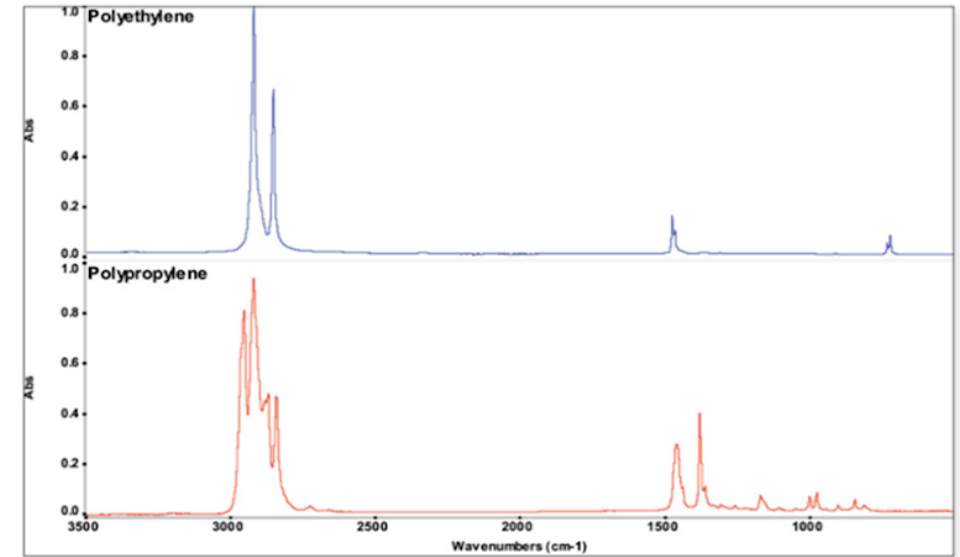
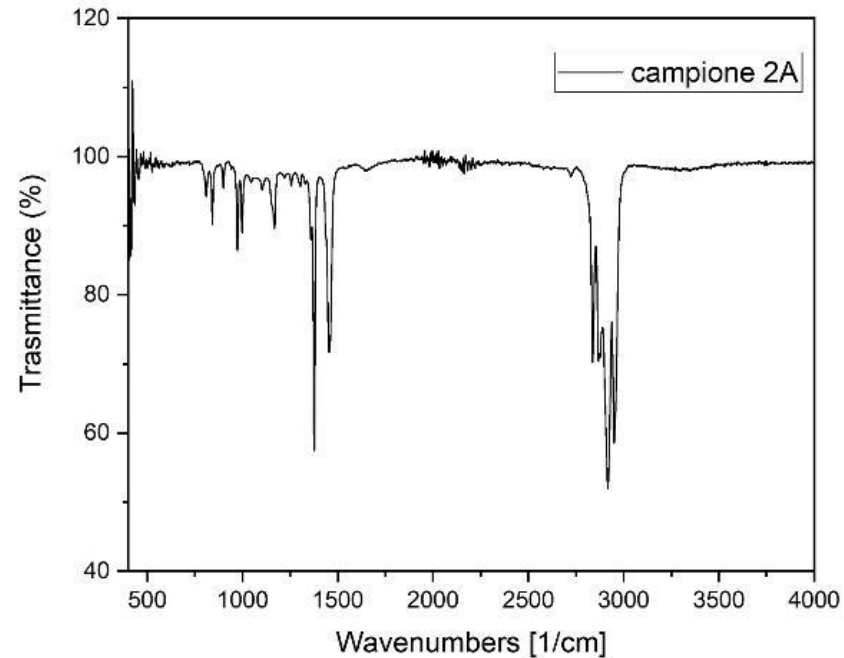
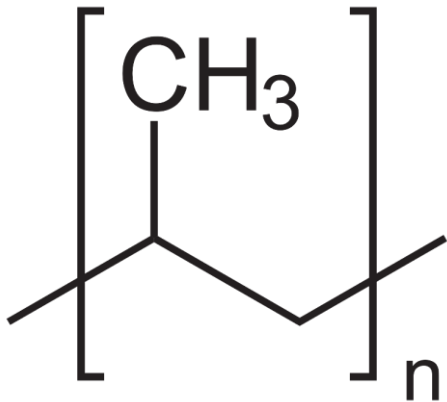
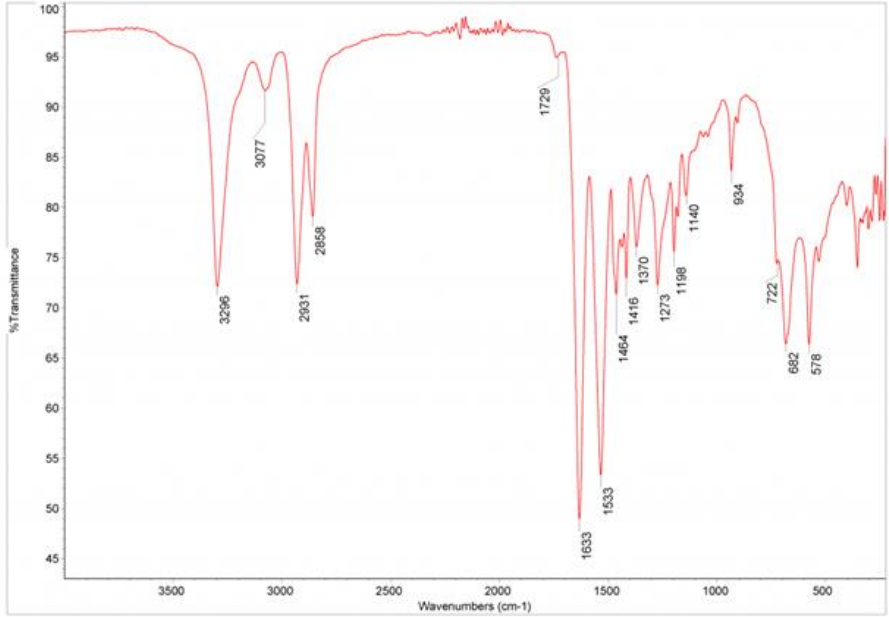
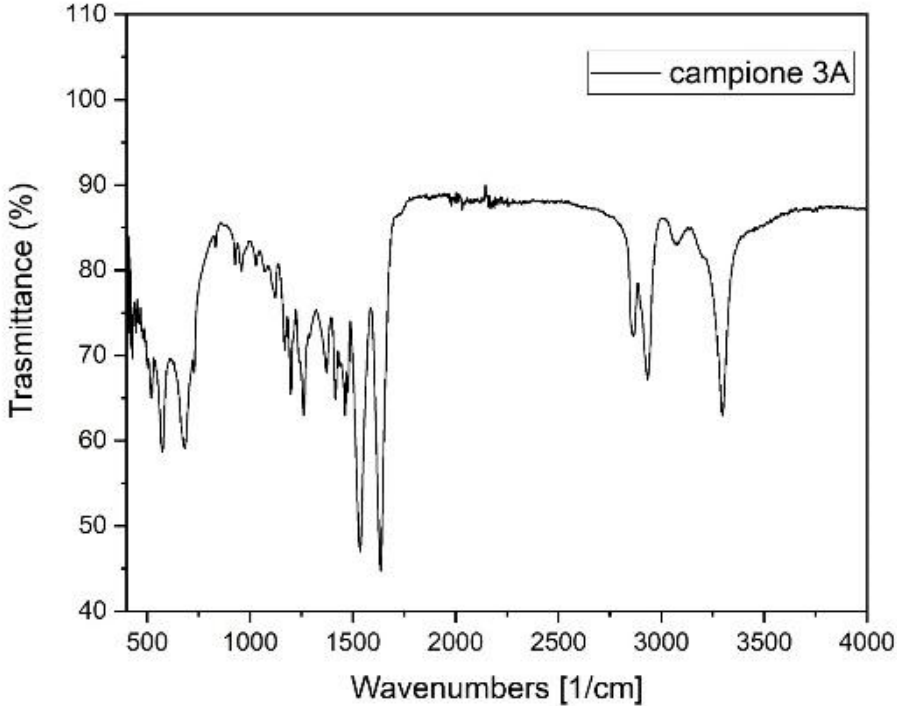
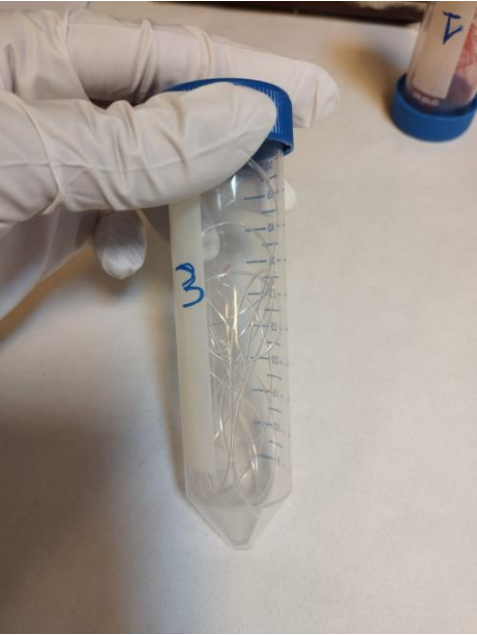


Figure 1: IR spectra of Polyethylene and Polypropylene.

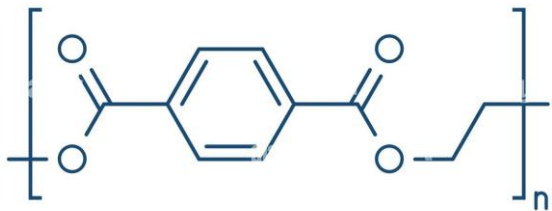
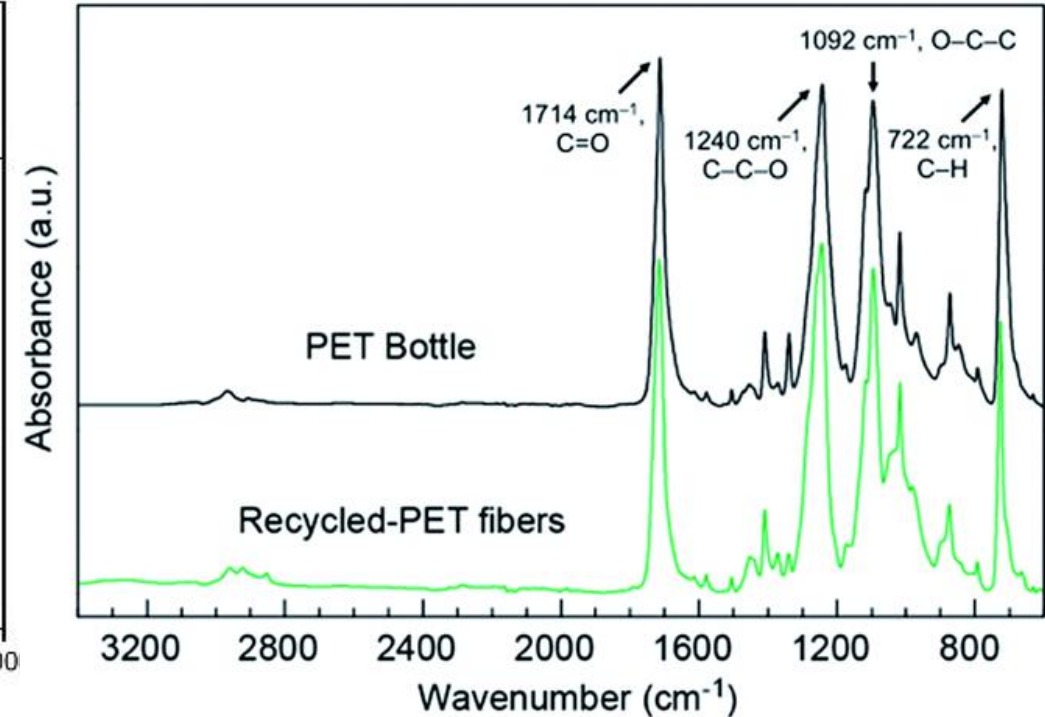
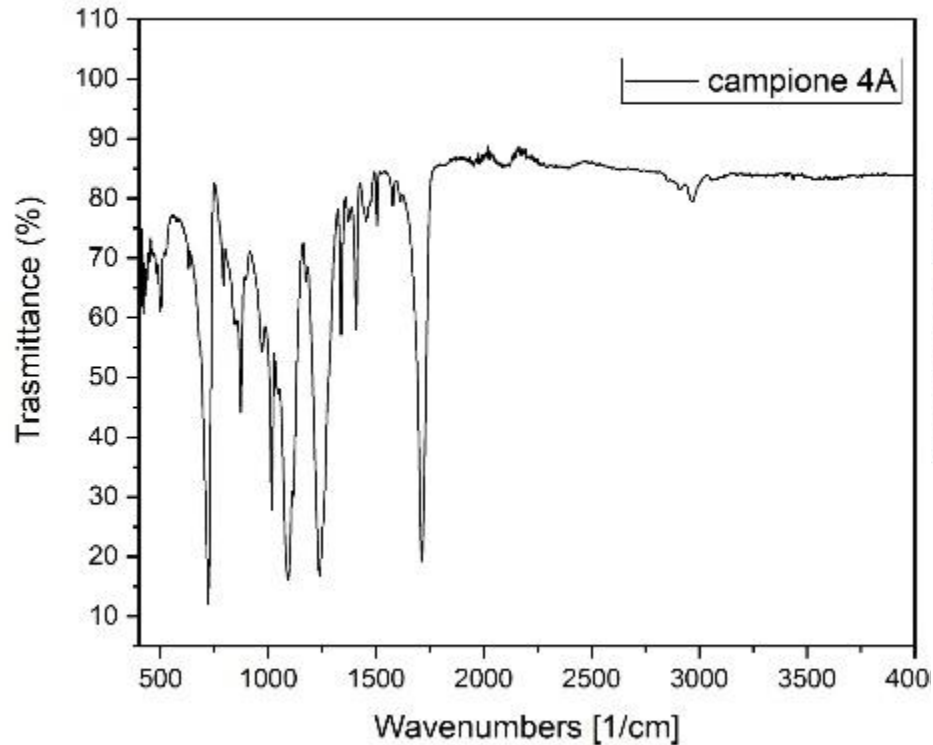
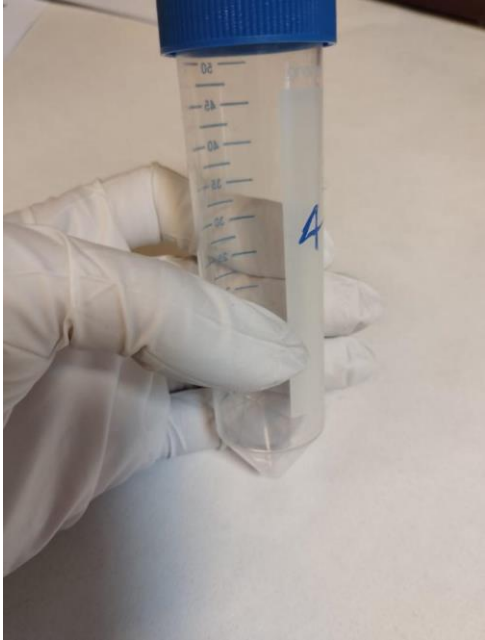


Il campione 2 risulta avere un assorbimento compatibile con quello del Polipropilene, in quanto presenta picchi di assorbimento tra 1350 e 1500 cm^{-1} e tra 2900 e 3000 cm^{-1} . (C-H)

Campione 3 : Nylon



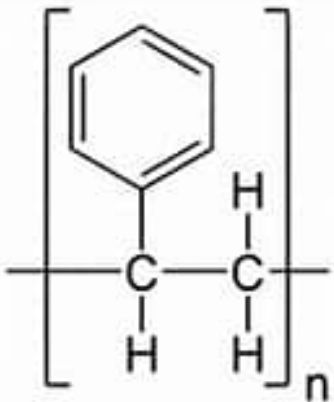
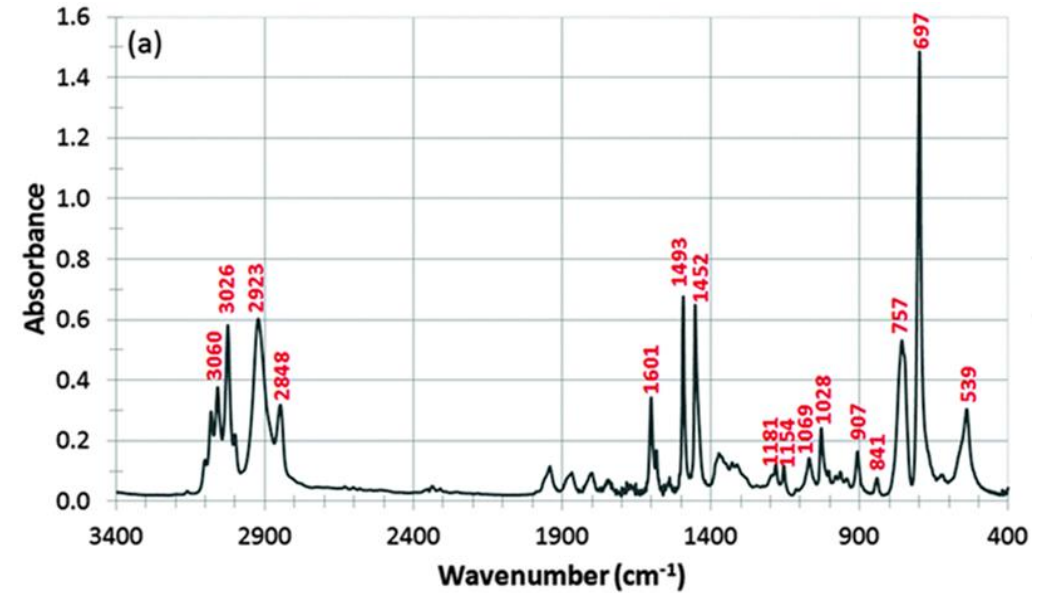
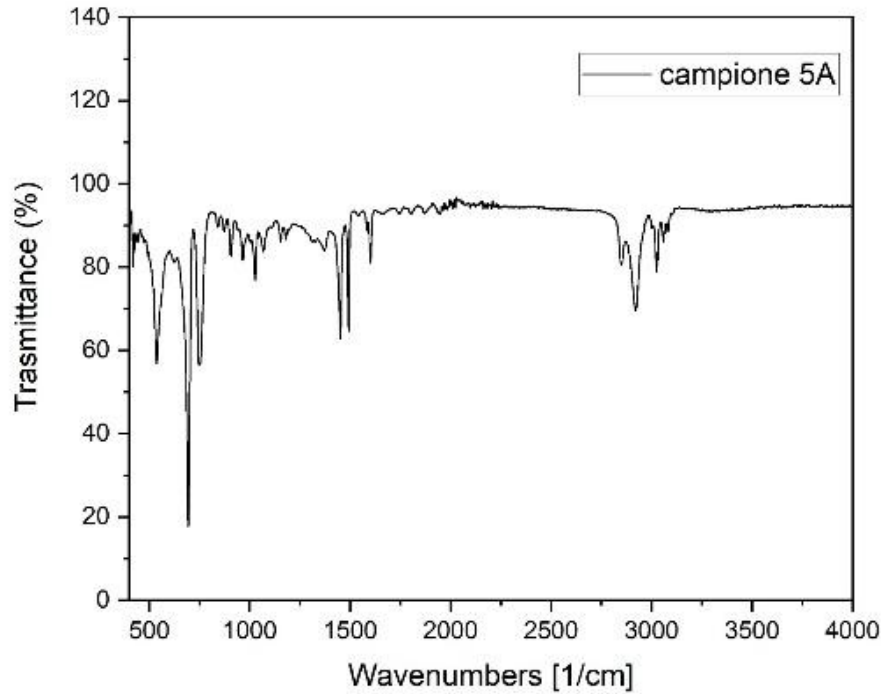
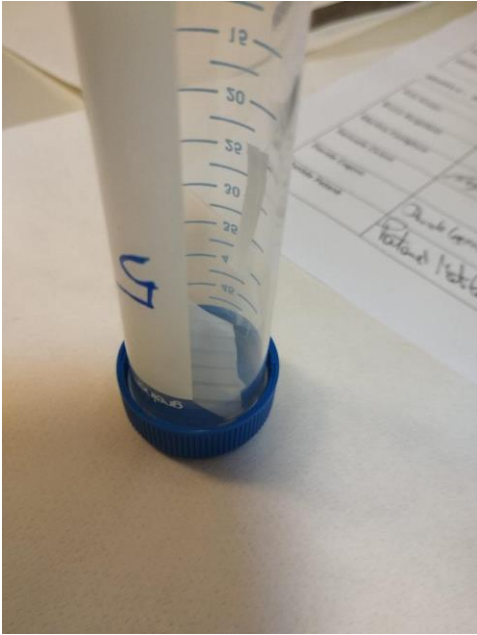
Campione 4 : PET Polietilene tereftalato



PET

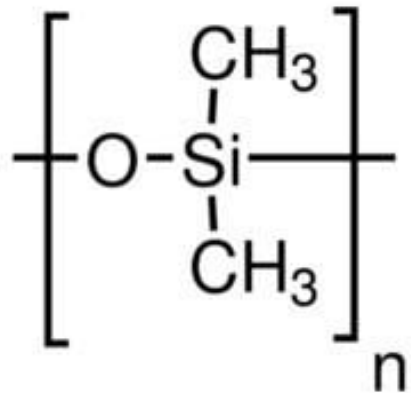
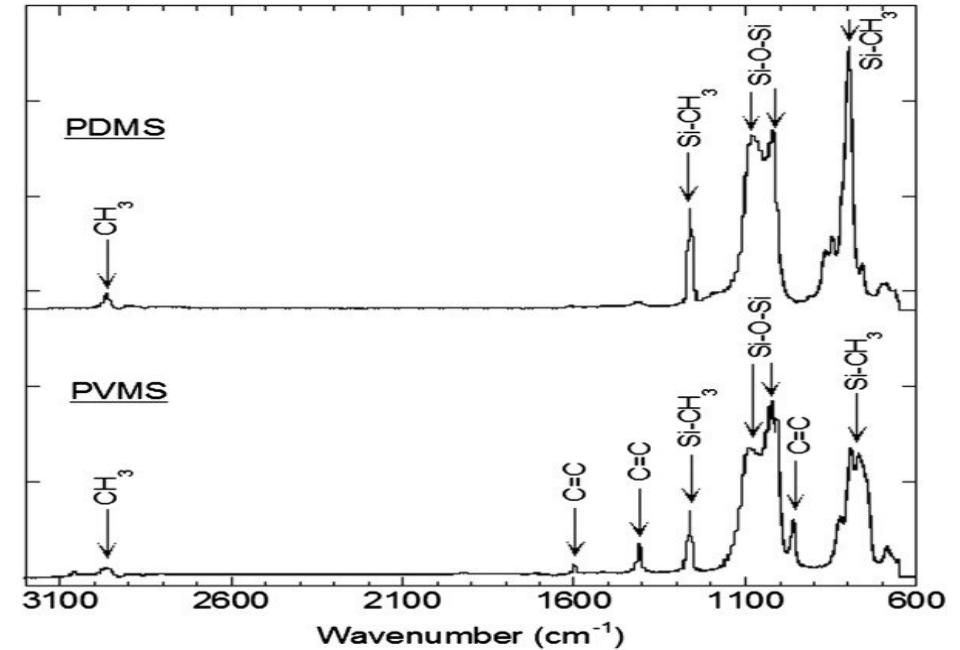
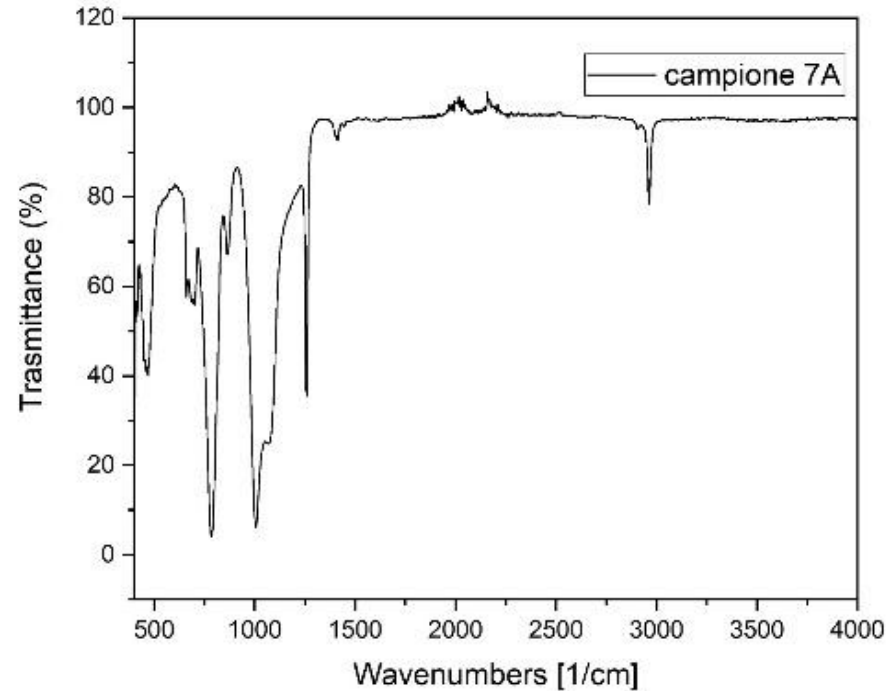
Come si nota, il campione 4 è riconducibile al PET dati i picchi di assorbimento a 1714 cm⁻¹ (stretching C=O), a 1240 cm⁻¹ (str. C-C-O), a 1092 cm⁻¹ (str. O-C-C) e a 722 cm⁻¹ (str.C-H)

Campione 5 : Polistirene PS



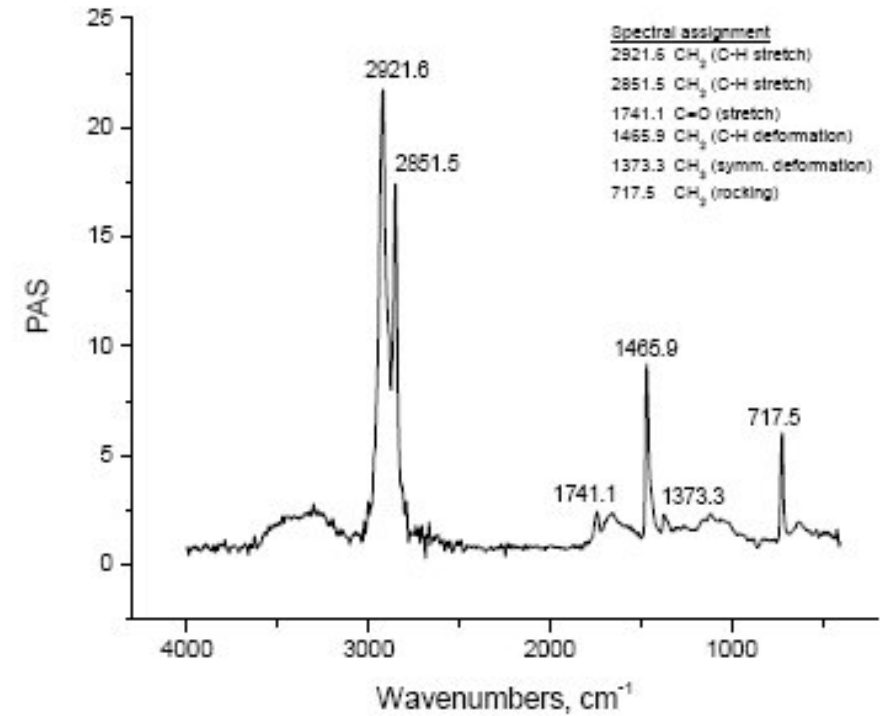
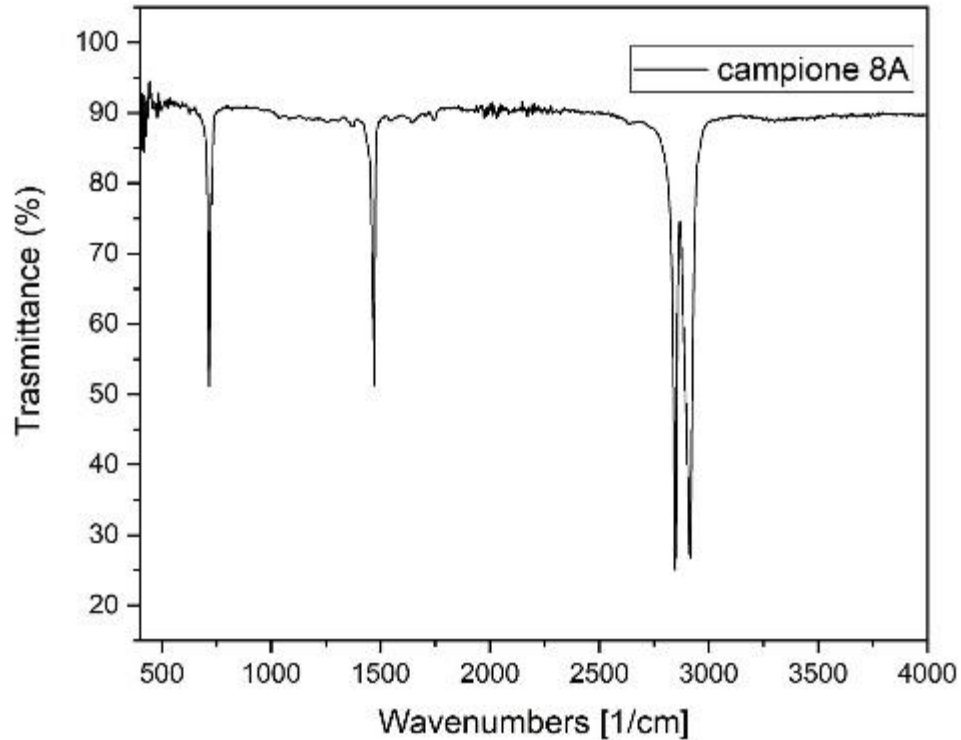
In questo caso è chiara la serie di picchi tra 1800 e 2000 cm⁻¹, segno dell'assorbimento da parte dell'anello aromatico, e dei picchi tra 2800 e 3000 cm⁻¹, caratteristici dello stretching del legame C-H, per cui è possibile ricondurlo al Polistirene.

Campione 7 : PDMS



Si può affermare che il campione 7 sia costituito da Polidimetilsilossano a causa della piccola banda a 2900 cm⁻¹ (str. C-H), dei picchi a 1300 e 800 cm⁻¹ (str. Si-CH₃), e dei due picchi a circa 1100 cm⁻¹ (str. Si-O-Si)

Campione 8 : XLPE Polietilene Reticolato

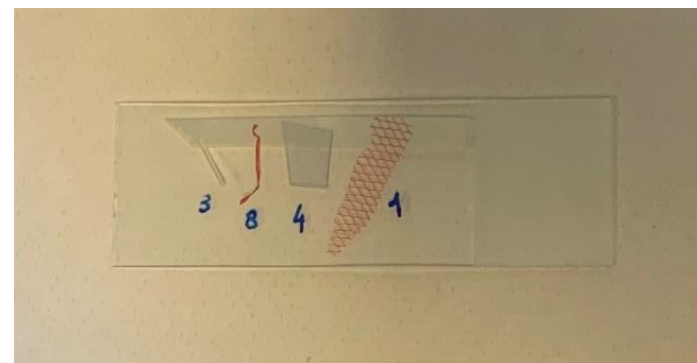


Confrontando gli spettri si può assumere che il campione 8 sia formato da Polietilene reticolato, grazie al picco dello stretching del legame C-H a circa 2900 cm⁻¹ e del legame C=O a 1700 cm⁻¹.

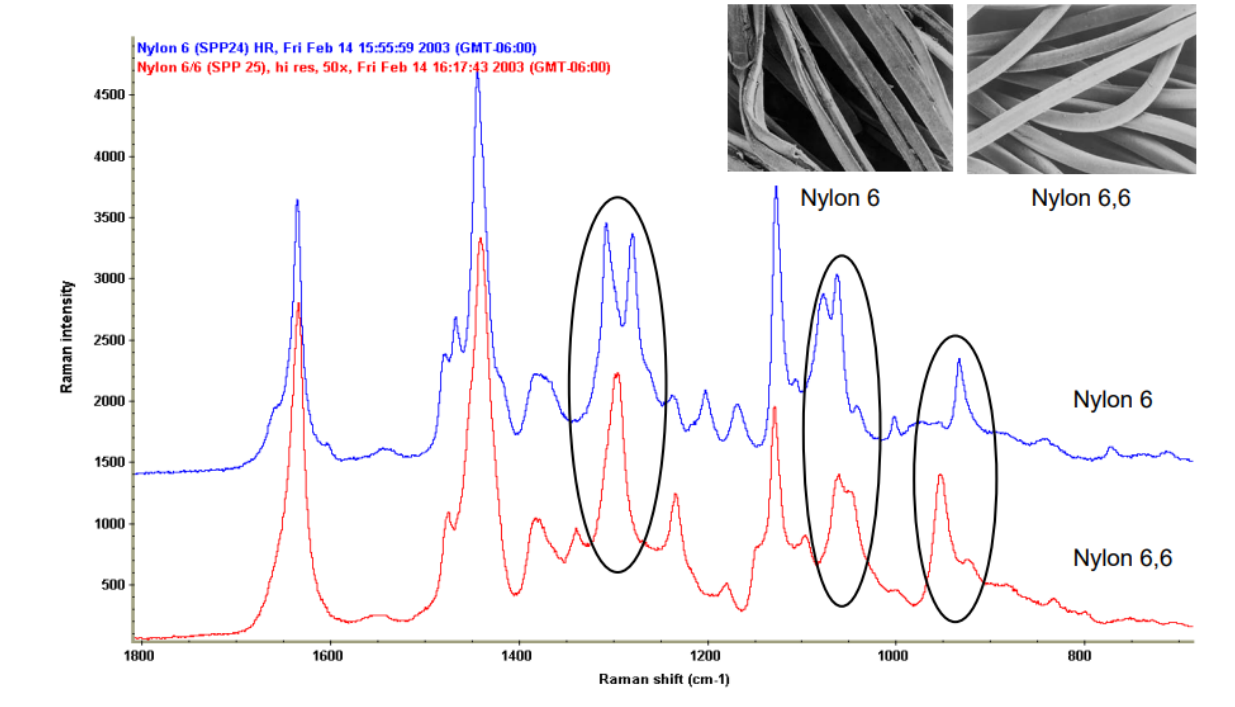
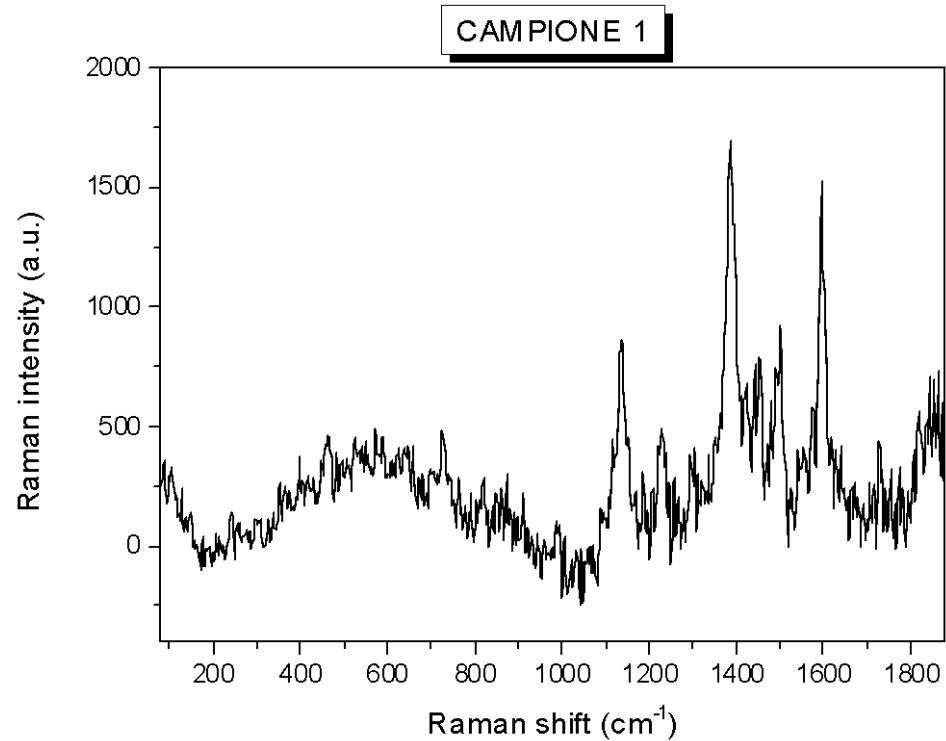
Analisi con Raman

Per l'analisi con lo strumento Raman è stato necessario spezzettare i campioni e fissarli al vetrino con dello scotch biadesivo: nell'aggiustare la messa a fuoco al microscopio si effettuano dei movimenti con il tavolino portaoggetti, che potrebbero causare lo spostamento dei campioni sul vetrino.

1. Con una forbice, tagliare dei piccoli pezzi dei campioni.
2. Far aderire i campioni ai vetrini portaoggetti tramite strisce di scotch biadesivo.
3. Posizionare i vetrini sul tavolino portaoggetti.
4. Aggiustare la messa a fuoco .
5. Chiudere lo strumento.
6. Effettuare la lettura, ajustando i parametri di misura fino ad ottenere la migliore risoluzione.
7. Salvare i dati ricavati.
8. Confrontare gli spettri ottenuti con dei database .



Campione 1



Il campione presenta un picco distinto a circa 1700 cm⁻¹ , due bande ravvicinate a circa 1450 cm⁻¹ e un'altra a 1500 cm⁻¹ , per cui è possibile affermare che si tratti di Nylon-6.

Campione 2

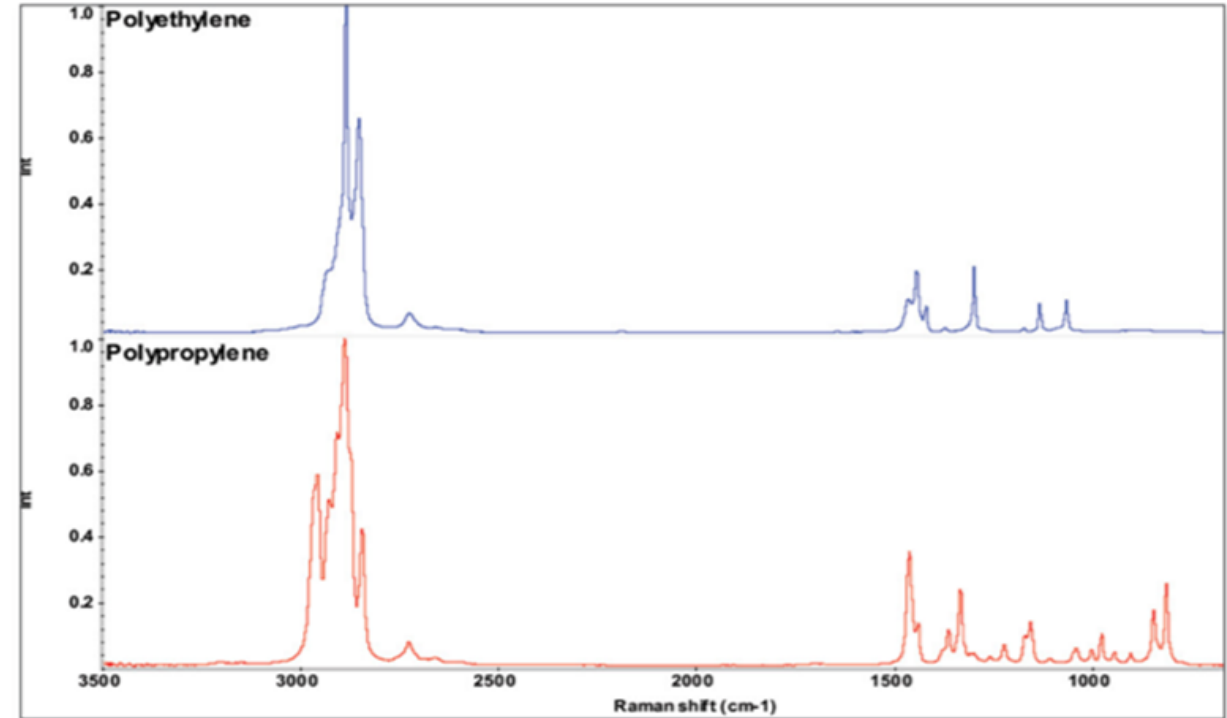
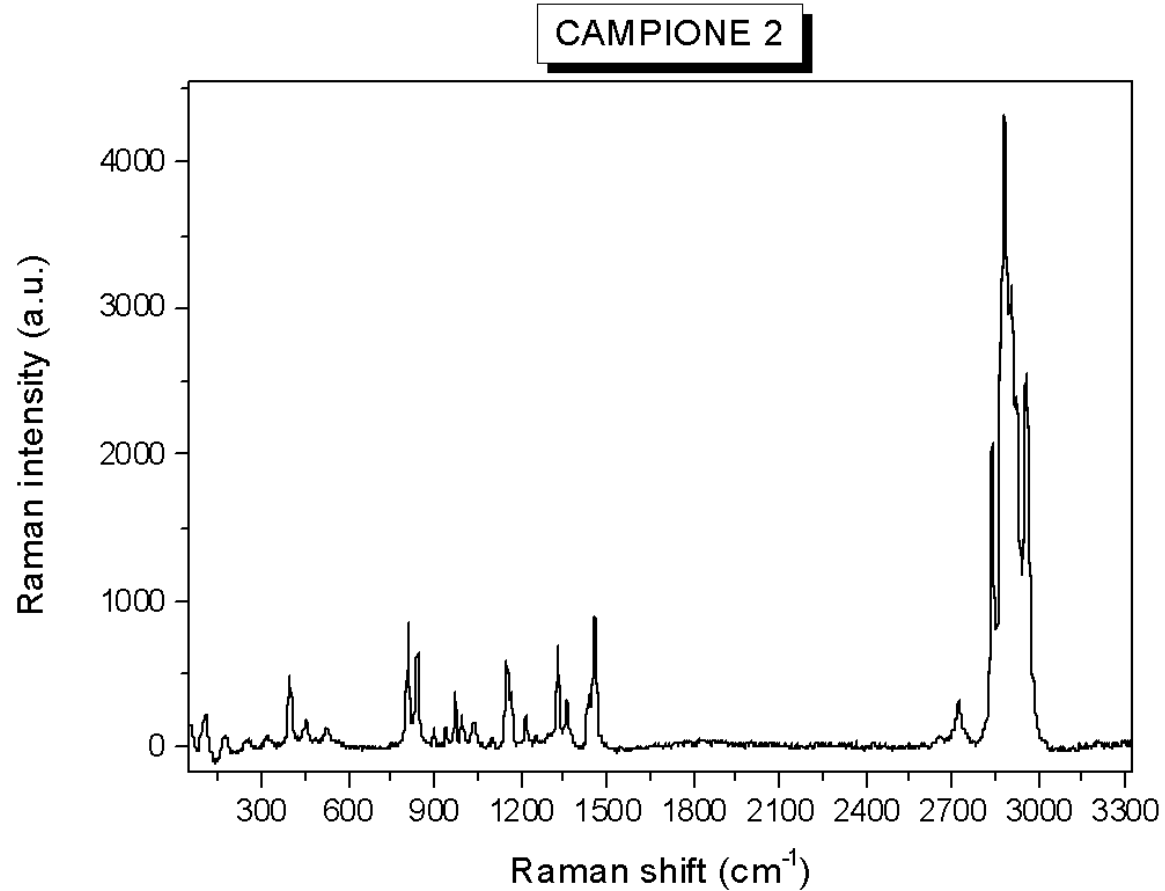
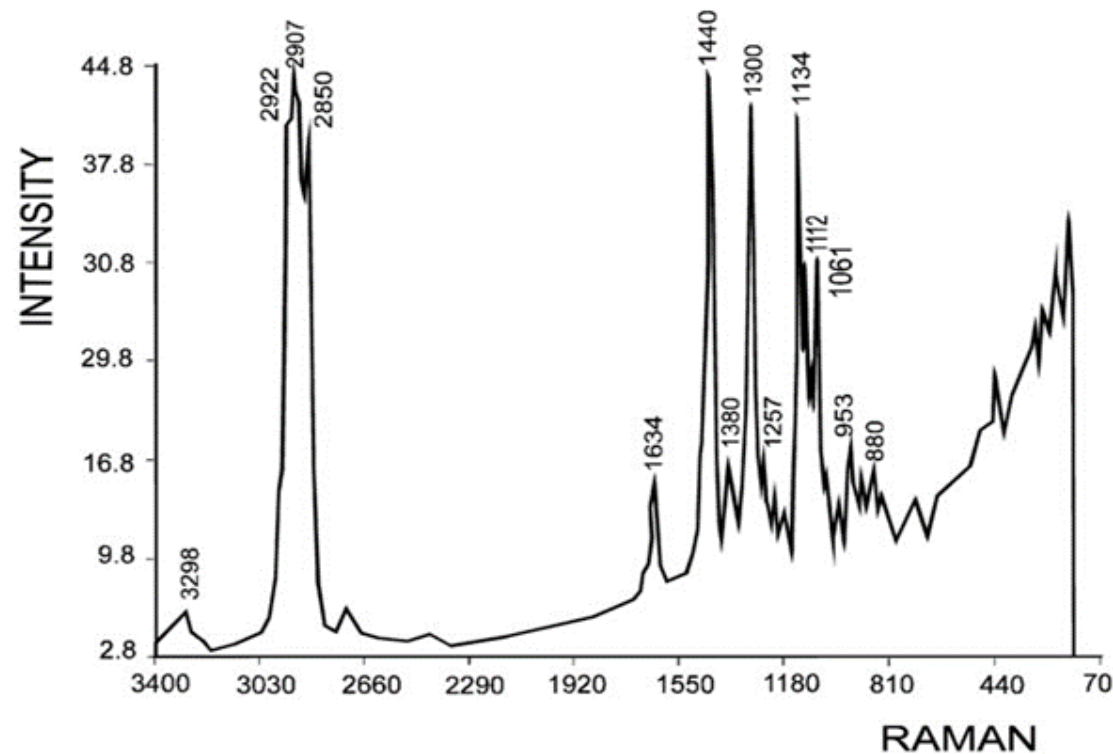
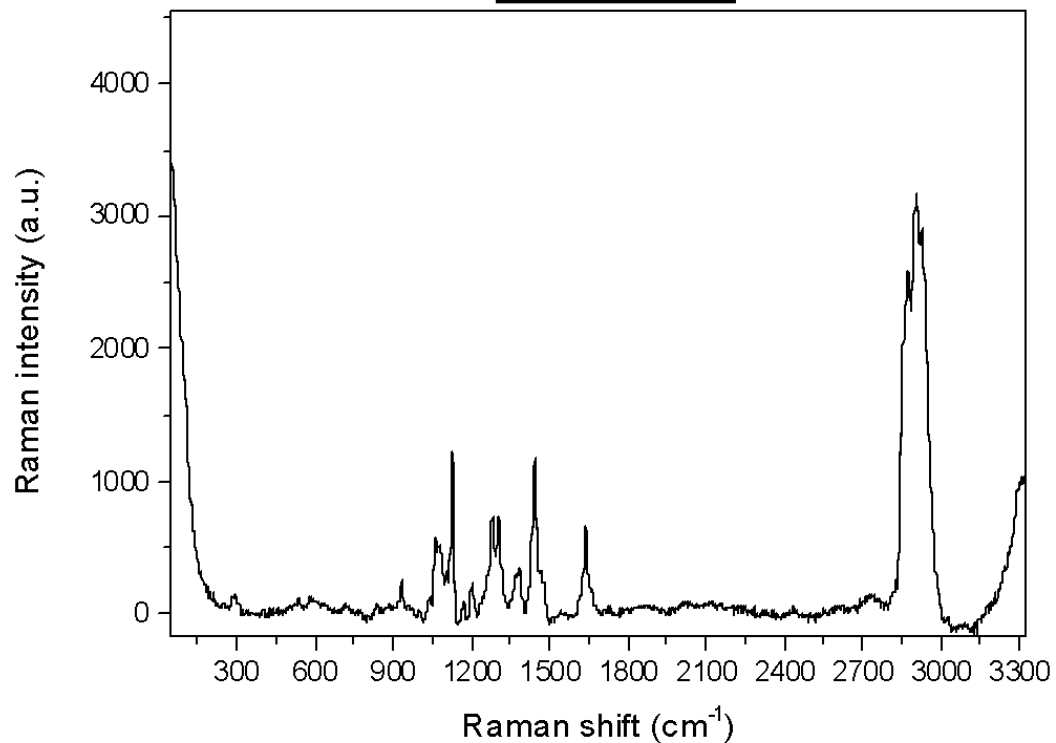


Figure 2: Raman spectra of polyethylene and polypropylene.

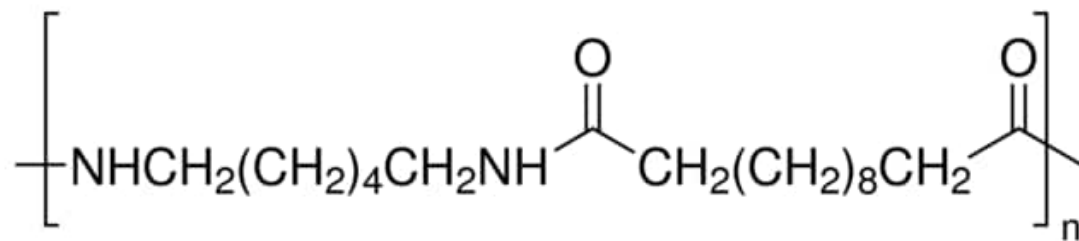
Il campione 2 è riconducibile al Polipropilene data la corrispondenza del picco a circa 2900 cm⁻¹ e della serie di piccole bande comprese tra 1500 e 800 cm⁻¹.

Campione 3

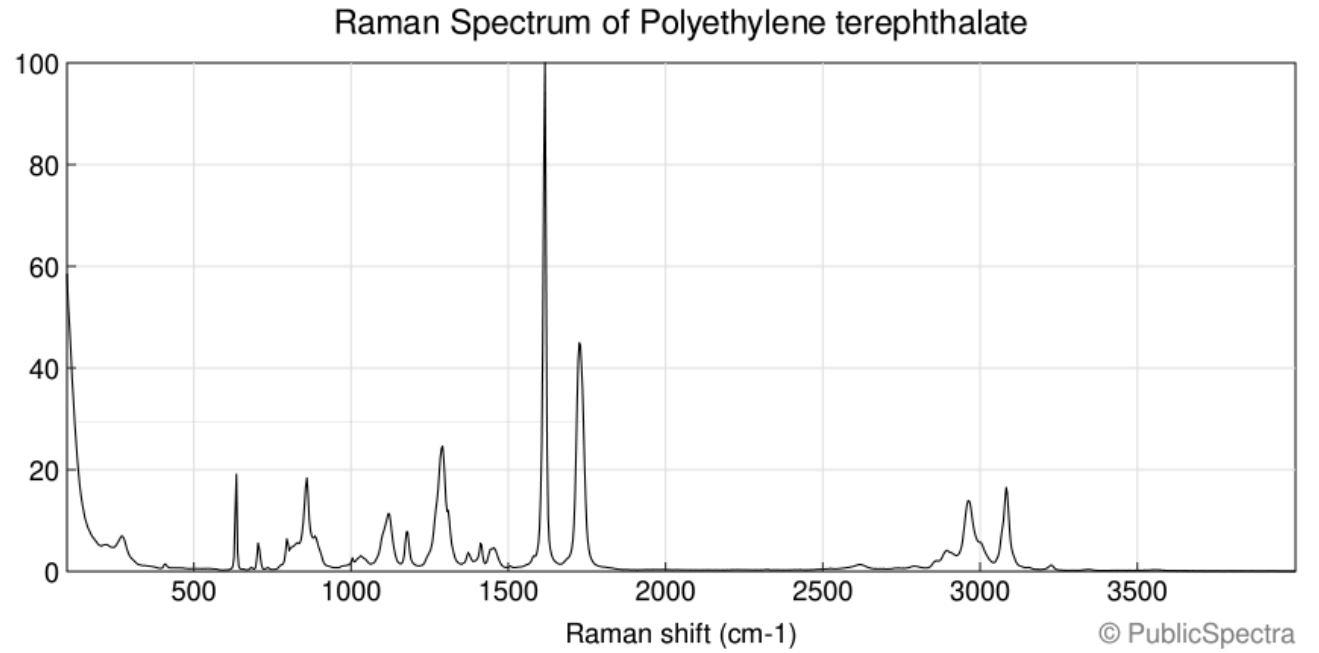
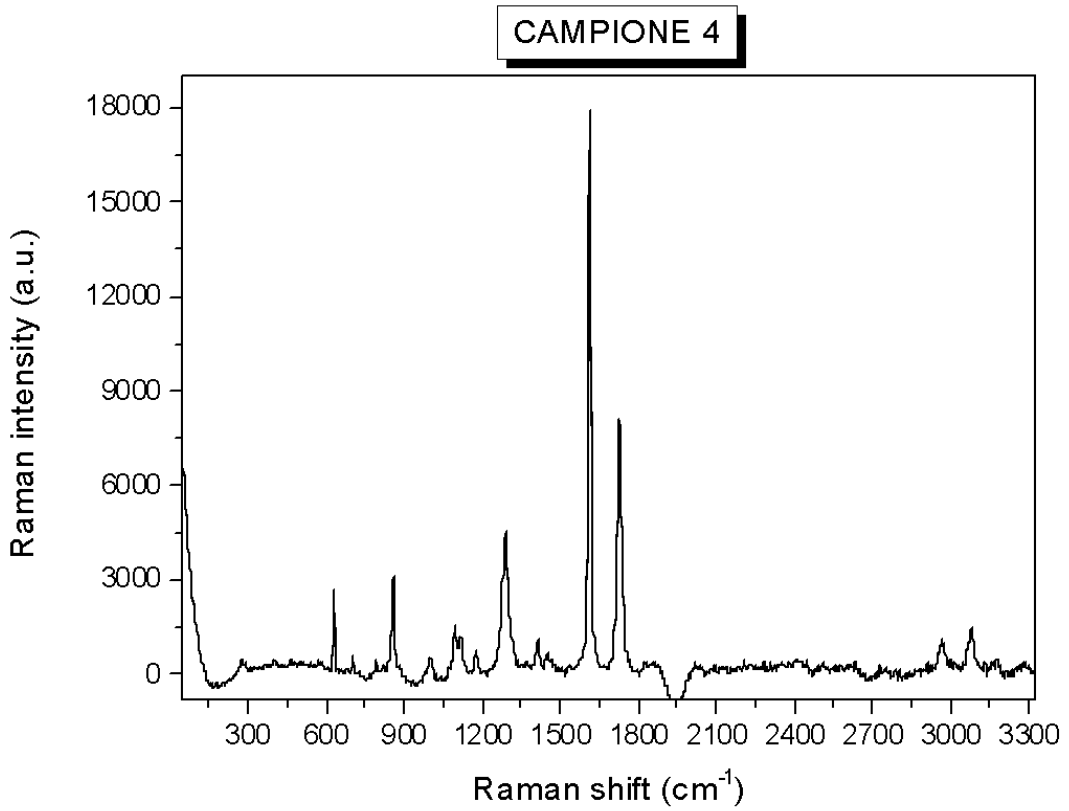
CAMPIONE 3



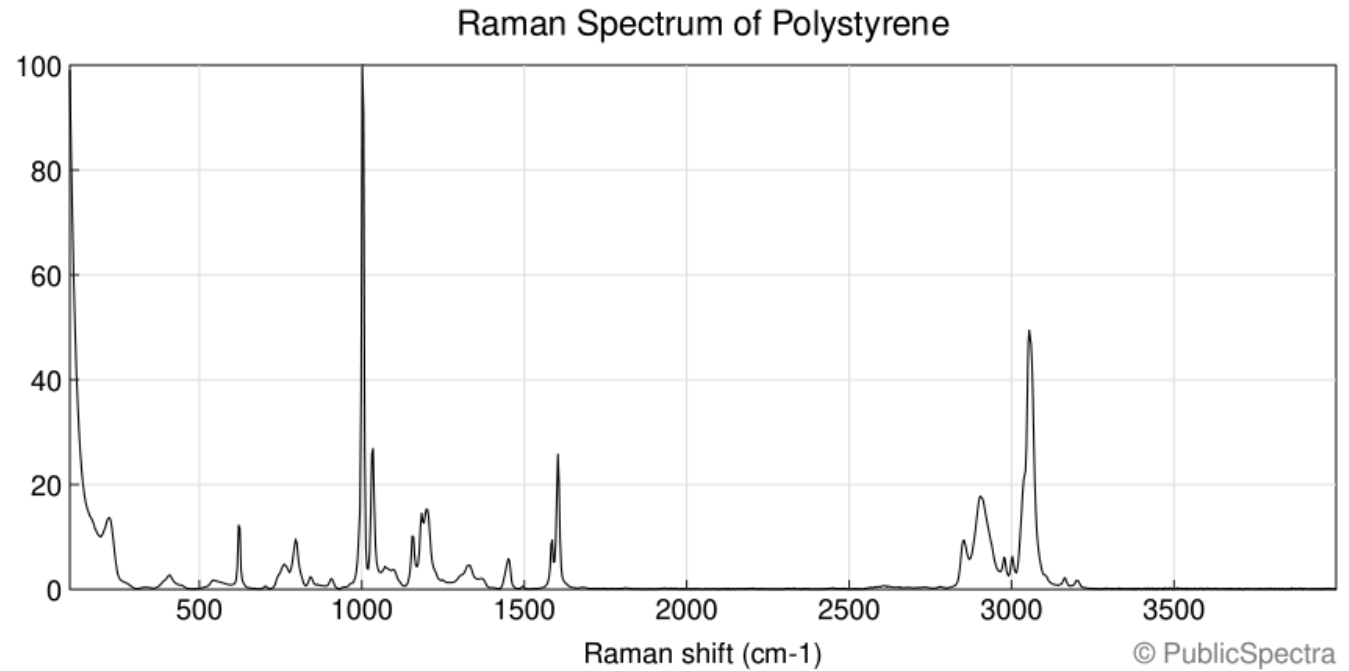
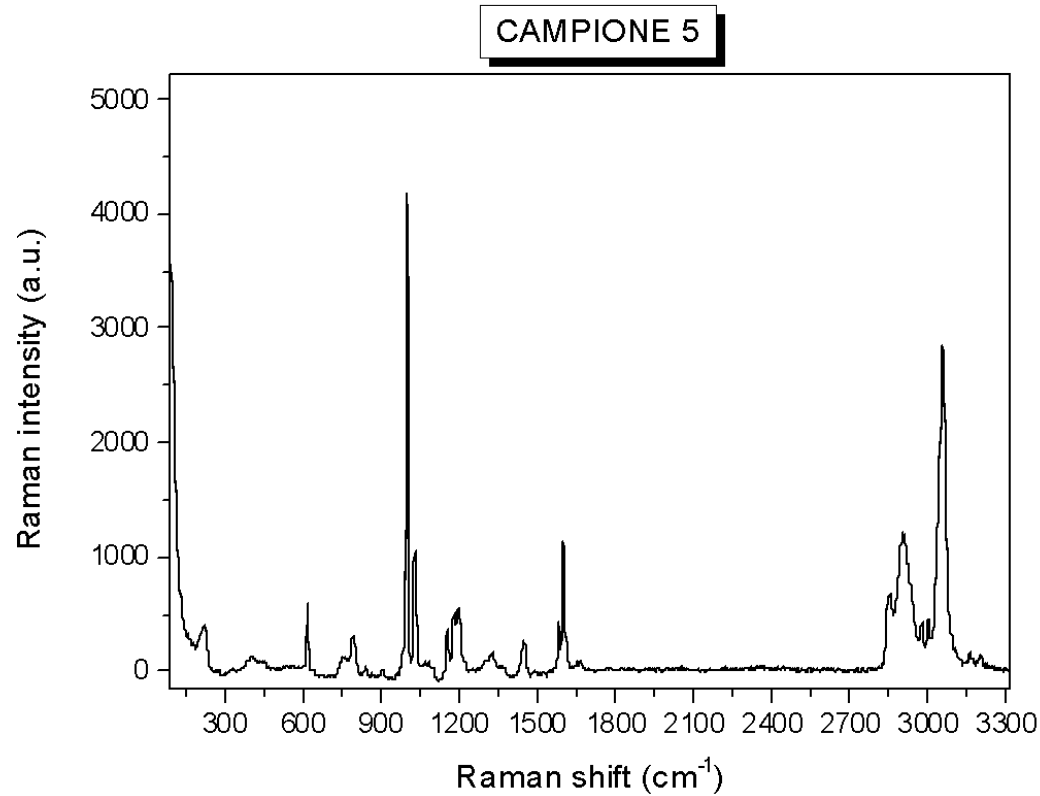
Ingrandendo la zona tra 2700 e 3100 cm⁻¹ si nota come i picchi ravvicinati presenti a circa 2860, 2900 e 2920 cm⁻¹ rendono chiara la costituzione del nostro campione: il campione 3 è realizzato in Nylon-6,12.



Campione 4

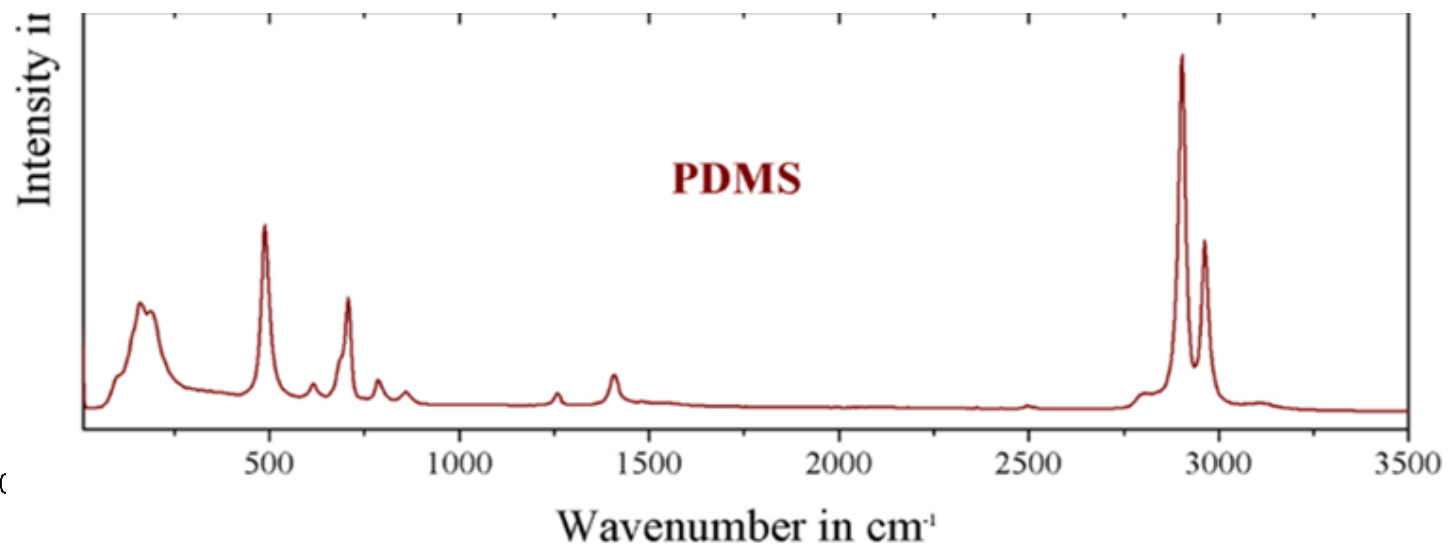
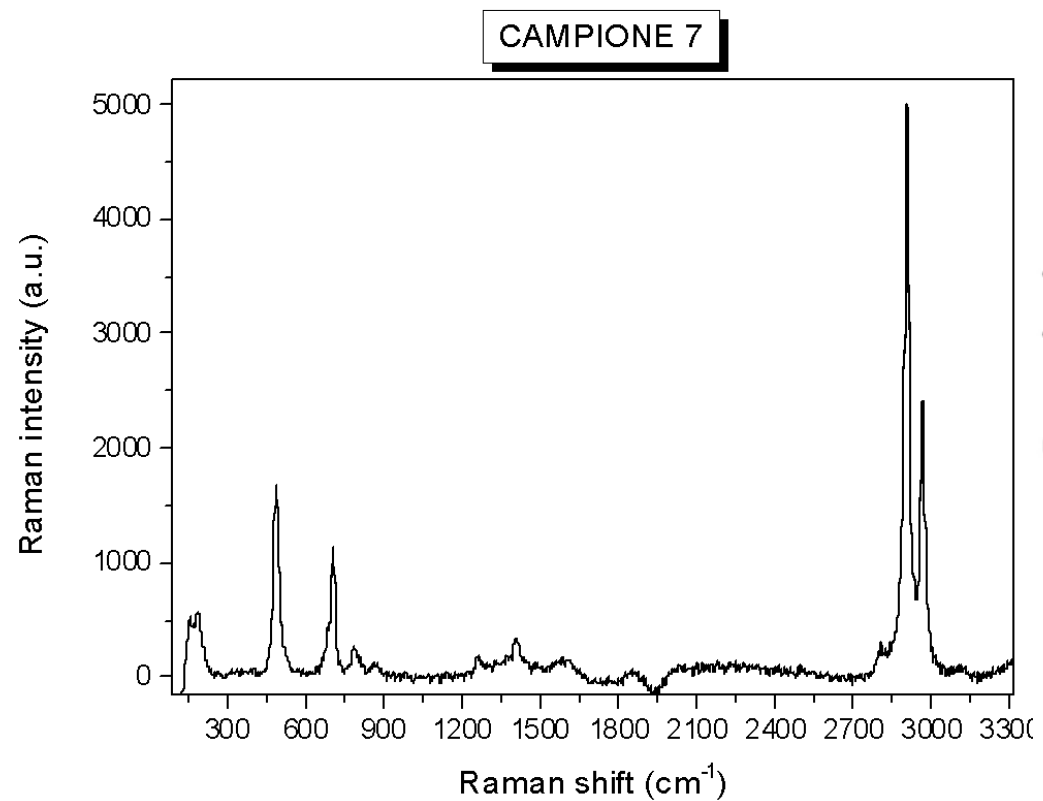


Campione 5



Le bande di assorbimento del campione 5 all'inizio dello spettro, a circa 650, 1050, 1600, 2900 e 3100 cm⁻¹ corrispondono allo spettro di assorbimento del Polistirene.

Campione 7



È possibile affermare che il campione 7 sia costituito da PDMS.

Conclusioni

Grazie agli strumenti utilizzati : spettrofotometro FT-IR e spettrometro Raman, è stato possibile analizzare i campioni e identificare i polimeri di cui erano costituiti.

Nel corso dell'esperienza abbiamo notato come la tecnologia Raman è stata in grado, nella maggior parte delle analisi, di fornire dati molto più dettagliati rispetto alla tecnologia Infrarossa, permettendoci di determinare la differenza fra i due campioni di nylon , quale corrispondesse al Nylon 6 e quale al Nylon-6,12.